Die Anregung der Chlorknallgasreaktion durch Chlorionen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Günther Cohn

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1933

Tag der Promotion: 28. Februar 1934

184

Referenten: Prof. Dr. M. Bodenstein

Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Verschiedene Ursachen (α-, β-, γ- und Röntgenstrahlen) können in chemischen reaktionsfähigen Systemen zugleich mit der Bildung von Gasionen auch einen chemischen Umsatz hervorrufen. Von mehreren Autoren und mit besonderer Folgerichtigkeit von S.C.LIND [1] ist die Auffassung vertreten worden, dass das Vorhandensein von Ionen auf Grund eines primären Bildungsaktes mittelbar den chemischen Umsatz zur Folge habe. Diese Vorstellung wird zunächst durch die allgemeine Beobachtung gestützt, dass das Verhältnis der Zahl der elementaren Umsätze zur Anzahl der vorhandenen Ionen für dasselbe chemische System immer gleich herauskommt unabhängig davon, wie die Ionen erzeugt worden sind, und wie hoch der Gasdruck ist, und dass es für verschiedene Systeme auch meist in der gleichen Grössenordnung liegt (1 - 7). Von S.C.LIND, der das meiste experimentelle Material über den Ablauf solcher Reaktionen gesammelt hat, ist auch eine Theorie der chemischen Ionenwirkung entwickelt worden, deren wesentlichstes Merkmal die Annahme ist, dass die einzelnen Ionen mit einer mehr oder weniger grossen Anzahl neutraler Moleküle zu "Clusters" ("Klumpen") zusammentreten, in denen die chemischen Reaktionen sich abspielen sollen. Die Grösse dieser "Clusters" wird mit der Zahl der elementaren Umsetzungen pro Ion in Verbindung gebracht. Zu der Frage, ob der chemische Umsatz in den Klumpen lediglich unter der Einwirkung des elektrischen Feldes des Ions erfolgt, oder ob erst die Energieentwicklung bei einer Neutralisation des Ions die chemische Reaktion auslöst, hat LIND verschieden Stellung genommen. Die letzte Fassung seiner Theorie misst der Rekombination entscheidende Bedeutung bei, während von M.W. MUND [2] neuerdings wieder versucht worden ist, den Eintritt der Reaktion allein aus den COULOMB'schen Kräften des Ions zu erklären.

Auf Vorschlag von Herrn Prof. BODENSTEIN haben wir eine neue experimentelle Prüfung der LIND'schen Theorie vorgenommen, wobei zunächst offengelassen wurde, inwieweit sich die Vorstellungen von LIND im einzelnen mit den bekannten Tatsachen der chemischen Kinetik in Zusammenhang bringen lassen. Abweichend von allen früheren Versuchen wurden die Ionen nicht in dem reaktionsfähigen Gas selbst erzeugt, weil nur bei einer solchen Anordnung die Möglichkeit ausgeschlossen ist, dass Ionisation und chemischer Umsatz die Wirkung einer gemeinsamen Ursache sind und garnicht direkt miteinander in ursächlicher Verknüpfung stehen. Ferner wurden jeweils nur gleichnamige Ionen von möglichst geringer kinetischer Energie zur Wirkung gebracht, wofern nicht in besonderen Versuchen gerade ein Effekt der Rekombination gesucht wurde. Als Beispiel wurde die Auslösung der Chlorknallgasreaktion durch Chlorionen genommen. Dies hatte grundsätzlich den Vorteil, dass ein etwaiger Einfluss des Energieinhalts der Ionen auf ihre chemische Wirksamkeit sich deutlich bemerkbar machen musste,

---

1) S.C.LIND The CHemical Effects Of Alpha Particles And Electrons (dort auch ausführliche Literatur) 1928.

2) M.W.MUND Ann. Soc. scient. Bruxelles B 51 128 (1931)

weil bei dem stark elektronegativen Charakter des Chlors der Energieinhalt des positiven und des negativen Ions sehr verschieden ist. Ausserdem ist gerade bei dieser Reaktion mit grösster Sicherheit bekannt, welches der sie einleitende Elementarprozess ist, nämlich die Bildung von Chloratomen aus dem Molekül[1]. Der praktische Vorteil des Beispiels bestand darin, dass wegen der grossen Kettenlänge der Chlorknallgasreaktion einer verhältnismässig geringen Anzahl von Anregungsakten ein grosser chemischer Umsatz entsprechen musste, wobei die Kettenlänge durch Anregung der Reaktion mit sichtbarem Licht unmittelbar bestimmt werden konnte.

Die Ionen wurden durch Spitzenentladung in reinem Chlor erzeugt. Das ionenhaltige Gas wurde durch den elektrischen Wind und durch künstliche Gasbewegung von der Spitze fort über eine gewisse Entfernung weitergeführt und dann mit Wasserstoff vermischt. Der erhaltene Umsatz wurde titrimetrisch bestimmt. An der Reaktionsstelle befand sich eine geerdete Auffangelektrode, die es gestattete, jeweils die Zahl der dorthin gelangten Ionen festzustellen. Eine Angabe über die Art der dort neutralisierten Ionen im einzelnen liess sich nicht machen. Durch die Verwendung von zwei getrennten Spitzen in getrennten Chlorströmen und nachträgliche Zusammenführung der ionenhaltigen Gasmassen unter Beimischung von Wasserstoff konnte ein etwaiger Einfluss der Rekombination ermittelt werden.

Versuchsanordnung.

Die experimentelle Anordnung im einzelnen geht aus der schematischen Zeichnung Fig. 1a hervor. Durch das von unten eintretende

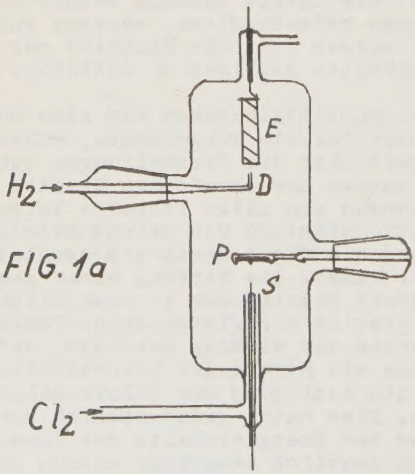
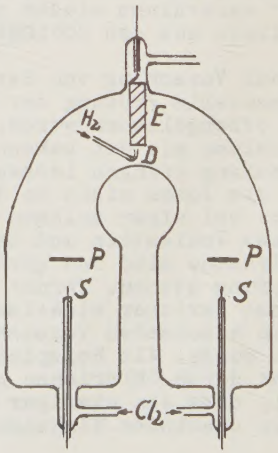


FIG. 1a

FIG. 1b



1) Dass dieser für die Lichtreaktion experimentell gesicherte Atomkettenmechanismus auch für die α-Strahlenreaktion gilt, zeigten BODENSTEIN und TAYLOR (Z.Elektrochem. 22 53 1916). Diese Autoren fanden, dass der Verlauf beider Reaktionen dem gleichen Gesetz gehorcht.

Glasrohr wurde der Chlorstrom geführt. Unmittelbar an der Mündung des Rohres endete auch eine elektrische Zuleitung in der Spitze S, die nach Vorschrift von E. WARBURG [1] durch Zerreissen eines glühenden 0,25 mm starken Platindrahtes hergestellt war. Die vom Chlor umspülte Spitze ragt 7 cm in das Gefäss hinein und hat von der Wand einen Abstand von 4 cm. Allzu dünne Spitzen ergaben schlecht reproduzierbare Entladungen [2], weil sie durch den chemischen Angriff des Chlors schon in kurzer Zeit merkbar verändert wurden. 10 cm über der Spitze hing als Auffangelektrode ein Zylinder E aus Silberblech, der über ein Spiegelgalvanometer geerdet war. Die Wasserstoffzufuhr erfolgte etwa ½ cm unterhalb der Auffangelektrode durch ein 2 mm weites nach oben gebogenes Rohr D. Der Wasserstoff wurde energisch nach oben geblasen, um eine Diffusion nach unten möglichst zu verhindern. Da die Spitzen während der Entladung nicht unbeträchtlich leuchteten, erwies es sich als notwendig, zur Beschattung des Reaktionsraumes etwa 2 cm über der Spitze durch eine seitliche Zuführung eine Platte P aus schwarzem Glas anzubringen. Das Glas war nachweislich für diejenigen Wellenlängen ganz undurchlässig, die die Chlorknallgasreaktion anzuregen vermögen. Wenn an der Auffangelektrode kein Leuchten auftritt, finden alle Vorgänge der Glimmentladung, nämlich Ionisation, Aufspaltung, Anregung und Rekombination nur innerhalb des sehr kleinen Bereiches des Lichtbüschels an der Spitze statt. Nur die mit der Spitze gleichnamigen Ionen gelangen über den Ionisierungsbereich hinaus, sodass dort das Gas nur Ionen eines Zeichens enthält [3]. Die Dimensionierung des Gefässes war insofern von Bedeutung, als die Aufladungen an der Wand den Potentialverlauf und somit die Stromstärke bei vorgegebener Spitzenspannung bedingten. Um möglichst definierte Verhältnisse zu schaffen, wurde die Aussenwand des Gefässes durch eine Stanniolbelegung geerdet. Es stellte sich heraus, dass 10^{12} Ionen pro Sekunde an die Auffangelektrode gelangen mussten, was einer Stromstärke von 10^{-6} bis 10^{-7} amp. entspricht, um in 30 Minuten einen analytisch gut messbaren Effekt zu erhalten. Wenn bei einer falschen Dimensionierung der Anordnung die zur Erzielung dieser Stromstärke erforderliche Spannung zu hoch wird, fängt auch die Erdelektrode zu leuchten an. Damit wird dann der Zustand im Reaktionsraum um die Erdelektrode herum undefiniert. Unter diesen Umständen wurden auch Explosionen beobachtet. Bei den Versuchen, bei denen ein Effekt der Rekombination gesucht wurde, waren in der aus Fig. 1b ersichtlichen Weise zwei derartige Spitzenanordnungen und eine Auffangelektrode vereinigt. Zwischen die beiden Schenkel wurde eine schwarze Pappe gestellt, damit nicht das Licht der einen Spitze in den Raum der anderen gelangte.

Zur Hochspannungserzeugung diente eine SIEMENS Stabilivoltanlage, deren einer Pol jeweils geerdet war.

Chlor und Wasserstoff (aus Bomben, in der üblichen Weise getrocknet und von Sauerstoff befreit) strömten mit einer Geschwindigkeit von etwa 11 L bezw. 3 L je Stunde. Im Gefäss mit zwei Spitzen

---

1) F.R.GORTON und E.WARBURG Ann. Phys. (4) 78 129 (1905)
2) Vergl. J.ZELENY Phys. Rev. (2) 24 259 (1925)
3) Vergl. WARBURG in GEIGERS Handbuch der Physik XIV S.150

betrug die Geschwindigkeit an jeder Spitze für Chlor ebensoviel. Nachdem die Gase sich in der Reaktionszone vermischt hatten, strömten sie durch einen mit Schwefelsäure geschmierten Dreiwegehahn entweder durch das mit Wasser gefüllte Analysiergefäss oder direkt ins Freie. Als Abschluss der eigentlichen Apparatur diente in jedem Falle eine mit Wasser gefüllte Waschflasche, um Rückdiffusion von Verunreinigungen zu vermeiden. Bis zu den Strömungsmessern in beiden Gaszuleitungen war die Apparatur völlig lichtdicht. Der Druck im Reaktionsgefäss betrug ungefähr 1 cm über den Atmosphärendruck. Aus dem Wasser des Analysiergefässes wurde die Hauptmenge des gelösten Chlors mit Stickstoff abgeblasen. Nachdem der Rest mit Kaliumjodid und Thiosulfat beseitigt worden war, wurde der gebildete Chlorwasserstoff mit Jodid-Jodat und n/100 Thiosulfat oder auch manchmal mit n/100 Natronlauge und Methylorange titriert.

Bei der chemischen Analyse ist eine Ungenauigkeit dadurch gegeben, dass in dem Wasser des Analysiergefässes immer auch dann Chlorwasserstoff gefunden wurde, wenn aus der direkten Vereinigung der Gase gar keiner entstanden sein konnte. Diese Chlorwasserstoffmenge (Blindsalzsäure) nahm proportional mit der Versuchsdauer zu. Sie ist offenbar dadurch entstanden, dass von dem Chlorstrom etwas von der unterchlorigen Säure, die durch die Reaktion zwischen Chlor und Wasser entsteht, in Form von Chlormonoxyd fortgeführt wurde [1]. Dieser Verlust an unterchloriger Säure führt zu einem Ueberschuss an Chlorwasserstoff. Ein Mittelwert dieses oft bestimmten Ueberschusses wurde bei den Versuchen von den titrierten Chlorwasserstoffmengen abgezogen. Der Einfluss, den die Salzsäuremengen bei den eigentlichen Versuchen rückwirkend über das Gleichgewicht auf die Konzentration der unterchlorigen Säure haben könnten, ist zu vernachlässigen.

Die Kettenlänge im verwendeten Chlorknallgas, die einmal bestimmt wurde (vergl. S.3), konnte von Versuch zu Versuch nicht sehr verschieden sein, da die Gase ohne extreme Reinigung immer gleich vorbehandelt waren. Obendrein wurde die Lichtempfindlichkeit zwischen den elektrischen Versuchen wiederholt kontrolliert, indem das Gasgemisch in reproduzierter Weise mit einer Lampe belichtet wurde (vergl. Tabelle 1 und 2).

Versuche

Bei den Versuchen bildeten sich in jedem Falle nennenswerte Chlorwasserstoffmengen. Um die Vermutung zu sichern, dass es sich hierbei um einen chemischen Effekt der Ionen handelt, wurde die Anordnung in folgender Weise auf zwei naheliegende Fehler geprüft.

1.) Wenn auch die Anordnung der geschwärzten Glasplatte eine Bestrahlung der Reaktionszone mit direktem Licht von der Spitze her ausschloss, so konnte durch Reflexionen an der Glaswand und schliesslich durch Streuung doch eine sehr geringe Lichtmenge in die Mischungszone der Gase gelangen. Beim Fortnehmen der schwarzen Glasscheibe trat aber nur die doppelte bis dreifache Chlorwasserstoff-

1) A.JAKOWKIN Z.phys. Ch. 24 613 (1899) allerdings beobachtete JAKOWKIN diesen Effekt erst ab 50 Grad.

menge auf. Da es ganz ausgeschlossen ist, dass beim Zutritt des direkten Lichtes sich die Helligkeit nur verdoppelt oder verdreifacht hat, so folgt daraus, dass der bei der Abschirmung gefundene Effekt durch Mängel der Abschirmung nicht zu erklären ist. Die Lichtmenge, die noch in die Reaktionszone gelangen konnte, hätte nur die Bildung einer unterhalb der Genauigkeitsgrenzen der Bestimmung liegenden Chlorwasserstoffmenge verursachen können.

2.) Schwerer zu widerlegen war der mögliche Einwand, dass neutrale Atome, wie sie in der Glimmzone zweifellos vorhanden sind, durch den Chlorstrom in die Reaktionszone hinaufgelangt sein könnten, oder dass Wasserstoff - entgegen der Absicht bei der Anordnung des Zuführungsrohres - zur Spitze herunterdiffundiert war. Beide Bedenken konnten durch einen Versuch widerlegt werden, bei dem an der Stelle, wo sich sonst das Glimmlicht befand, durch Einstrahlung von ultraviolettem Licht eine sehr hohe Atomkonzentration hergestellt wurde. In einem Gefäss, das dem früheren sonst völlig glich, waren in Höhe der Spitze diametral einander gegenüber zwei Tuben eingeführt, die mit ebenen Fenstern verschlossen waren. Der eine Tubus war aus Glas und der andere aus Quarz; die Tuben waren so lang, dass die Fenster nur je ½ cm von der Achse des Glasgefässes entfernt standen. Wenn nun das durch Linsen konzentrierte Licht einer 60 Watt Glühlampe oder einer Quecksilberlampe durch das Quarzfenster eingelassen wurde, musste es in der Chlorschicht von 1cm Dicke, die es bis zum Austreten durch das gegenüberliegende Tubusfenster zu durchlaufen hatte, sehr viele Chloratome erzeugen. Wenn diese Atome bis in die Zone des Wasserstoffs heraufdiffundierten, oder wenn Wasserstoff bis in die belichtete Zone herunterdiffundierte, musste eine Chlorwasserstoffbildung beobachtet werden. Tatsächlich zeigen die in Tabelle 3 zusammengestellten Versuche keine Vermehrung der Chlorwasserstoffbildung über die als Blindsalzsäure bestimmte Menge hinaus. Die Gaskonvektion in dem Gefäss wurde auch in der Weise verändert, dass das Chlor anstatt aus der Rohröffnung von 1 mm Weite unten an der Durchtrittsstelle des Zuführungsrohres durch die Gefässwand eingelassen wurde. Diese Veränderung der Durchströmungsgeschwindigkeit durch die Lichtzone blieb einflusslos. Der Befund, dass keine Chloratome hinaufdiffundieren, steht mit der Beobachtung von SCHWAB und FRIESS [1] in Einklang, die in einem 13 mm breiten Quarzrohr bei 0,1 mm Druck für Chloratome eine mittlere Lebensdauer von 10^{-3} Sekunden fanden.

Die Versuchsergebnisse, die mit negativ geladener Spitze erhalten wurden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Angaben in der 5. Spalte bezeichnen die mittlere Stärke des von der Gegenelektrode aufgefangenen Ionenstroms während jedes einzelnen Versuches. In der letzten Spalte (M/N) ist die Zahl der Moleküle Chlorwasserstoff angegeben, die dem Auftreten eines Ions entspricht. Die Zahlen könnten des wegen zu gross sein, weil ein gewisser Bruchteil der in der Reaktionszone wirklich vorhandenen Ionen an der Glaswand zur Entladung gekommen sein kann und sich dadurch der Messung entzogen haben konnte.

Bei den Versuchen 14 - 16 ist die Chlorwasserstoffbildung ohne

1) Die Naturw. 21 222 (1933)

Tabelle 1.

Nr.	Versuch mit	Zeit Min.	cm^3 n/100 HCl	Mittel der Stromst. amp.10^7	Zahl der Ionen 10^{15}	Zahl der Mol.HCl 10^{19}	M/N 10^4
1	Ionen	30	19,8	1,10	1,24	9,21	7,41
2	"	30	22,3	1,75	1,98	10,74	5,30
3	"	30	13,6	1,05	1,19	5,45	4,59
4	"	30	18,3	1,10	1,24	8,30	6,68
5	"	30	18,6	1,10	1,24	8,48	6,82
6	"	30	20,9	1,55	1,75	9,88	5,64
7	"	30	18,8	1,10	1,24	8,61	6,92
8	"	30	28,5	1,50	1,70	14,49	8,54
9	"	30	34,4	2,30	2,60	18,06	6,94
10	"	30	34,3	2,15	2,43	18,00	7,41
11	"	30	27,2	1,05	1,19	13,70	11,53
12	"	30	24,4	1,60	1,81	12,00	6,63
13	"	32	36,3	1,80	2,17	19,21	8,85
14	Licht	30	403	-	-	241	-
15	"	30	596	-	-	358	-
16	"	30	685	-	-	412	-

(4,6 cm^3 als mittlere Blindsalzsäure bei der Ausrechnung abgezogen)

Tabelle 2. (ohne Lichtabschirmung)

Nr	Versuch mit	Zeit Min.	cm^3 n/100 HCl	Mittel der Stromst. amp.10^7	Spitzenspannung in KVolt	Zahl der Ionen 10^{15}	Zahl der Mol.HCl 10^{20}	M/N 10^4
	Gefäss trocken							
1	Ionen	30	54,0	2,80	25,7	3,17	2,94	9,28
2	"	30	76,3	3,35	28,2	3,79	4,29	11,3
3	"	30	68,0	2,05	21,2	2,32	3,79	16,3
4	"	31	55,3	1,85	20,4	2,15	3,02	14,1
5	"	30	65,3	2,15	21,4	2,43	3,62	14,9
6	"	30	39,7	1,45	18,3	1,64	2,07	12,6
7	"	32	43,2	0,90	14,7	1,09	2,27	21,1
8	"	30	47,8	1,10	16,3	1,24	2,24	18,0
9	"	30	74,5	1,45	17,5	1,64	3,79	22,6
	Gefäss mit konz. Schwefelsäure geschmiert							
10	Licht	30	284	-	-	-	16,8	-
11	"	30	363	-	-	-	21,7	-
12	Ionen	30	54,0	2,75	6,6	3,11	2,91	9,36
13	"	30	64,9	2,70	6,6	3,05	3,57	11,7
14	"	30	33,3	0,93	6,5	1,05	1,65	15,7
15	"	30	36,0	1,13	6,5	1,28	1,76	13,7

(als mittlere Blindsalzsäure 5,5 cm^3 abgezogen, bei Nr 8 u. 9 12 cm^3)

Tabelle 3

	Art des Versuchs	Zeit Min.	cm3 n/100 HCl
	Blindversuch	30	6,25
Lichtquelle:	60 Watt Glühbirne		
	Strömen des Chlors von unten	30	5,33
	"	30	5,30
	"	30	4,70
	Strömen des Chlors durch Rohr	30	4,46
	"	30	3,75
Lichtquelle:	Quarzlampe		
	Strömen des Chlors von unten	30	5,53
	"	30	1,89
	"	30	4,82
	"	30	10,62
	Strömen des Chlors durch Rohr	30	10,55
	"	30	5,00
	"	30	5,20
	"	30	3,80

Ionenstrom durch die Einstrahlung einer Lichtmenge von stets gleichem Betrage in die Reaktionszone herbeigeführt worden, um die Empfindlichkeit des Gases zu prüfen. Sie beweisen, dass sich die Ketlänge des Chlorknallgases nicht sehr geändert hat.

In einer besonderen Versuchsreihe ist festgestellt worden, ob die Potentialdifferenz zwischen der Spitze und der geerdeten Auffangelektrode die chemische Ausbeute pro Ion beeinflusst. Man konnte die Stärke des Ionenstroms bei wesentlich niederer Spitzenspannung dadurch auf gleicher Höhe halten, dass man durch eine etwas verbesserte Leitfähigkeit der Wände eine geringere Aufladung der Wand herbeiführte. Dies liess sich durch Beschmierung der Innenwand mit konzentrierter Schwefelsäure erreichen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Mit den Zahlen in Tabelle 1 sind die Resultate des wegen nicht direkt vergleichbar, weil die das Glimmlicht abschirmende Glasplatte im Versuchsgefäss nicht vorhanden war. In Tabelle 2 ist in der 6. Spalte die durch eine Funkenstrecke gemessene Spannung der Spitze gegen Erde verzeichnet. Die Werte M/N stimmen innerhalb der Versuchsbedingungen trotz der starken Veränderung der Spannung untereinander hinlänglich überein, sodass für den chemischen Effekt offenbar nur die Stärke des Ionenstroms und nicht das Spannungsgefälle zwischen der Spitze und der Auffangelektrode massgebend ist. Allerdings folgt aus der Kenntnis dieser Potentialdifferenz noch nichts über den Potentialabfall innerhalb des Versuchsgefässes im einzelnen, sodass man nichts darüber aussagen kann, welche veränderten Beschleunigungen die Ionen innerhalb ihrer freien Weglängen an den verschiedenen Stellen im Gasraum wirklich erfahren.

In einem anderen Versuch wurde statt des Anfeuchtens mit Schwefelsäure die Innenwand mit Silberblech belegt. Solange das Silberblech ungeerdet war, bildeten sich normale Stromverhältnisse aus. Aber beim Erden der Belegung zum Zwecke der Beseitigung aller Wandladungen trat eine heftige Explosion ein. Offenbar wurde durch die Verkürzung des Stromweges von der Spitze zu der geerdeten Belegung die Anzahl der gebildeten Ionen so sehr vergrössert, dass die Reaktion bis zur Explosion angeregt wurde, wenn durch den starken elektrischen Wind Wasserstoff nach unten gewirbelt wurde.

Bei den bisherigen Versuchen war die Spitze stets negativ geladen. Die Versuche über den Einfluss des Vorzeichens der Ionenladung wurden mit dem S. 2 abgebildeten Doppelgefäss angestellt. Bei den in Tabelle 4 verzeichneten Versuchen waren jedes mal beide Spitzen durch Verbindung mit dem Hochspannungspol des geerdeten Transformators gleich aufgeladen. Aus den Zahlen der letzten Spalte ergibt sich eindeutig, dass zwischen der chemischen Wirksamkeit positiver und negativer Ionen gar kein Unterschied besteht.

Tabelle 4

Nr	Versuch mit	Zeit Min.	cm^3 n/100 HCl	Mittel der Stromst. amp.10^7	Zahl der Ionen 10^{15}	Zahl der Mol.HCl 10^{19}	M/N 10^4
1	negat.Ionen	30	13,9	0,82	0,93	5,09	5,49
2	"	27	13,6	1,10	1,12	4,91	4,39
3	"	27	16,3	1,28	1,30	6,55	5,03
4	"	30	24,1	1,80	2,04	11,27	5,54
5	posit.Ionen	30	10,8	0,67	0,76	3,09	4,08
6	"	30	17,5	1,08	1,22	7,27	5,96
7	"	30	18,1	1,30	1,47	7,64	5,20
8	"	30	20,4	1,20	1,36	9,03	6,66
9	"	30	20,1	1,20	1,36	8,85	6,52
10	"	30	32,0	1,68	1,90	16,06	8,45

(bei der Ausrechnung wurden 5,5 cm^3 von den angegebenen als mittlere Blindsalzsäure abgezogen)

Es wurde nun in diesem Gefäss untersucht, ob der Verlauf der Reaktion durch rekombinierende positive und negative Chlorionen beeinflusst wird. Dabei erwies es sich nicht als zweckmässig, die eine Spitze positiv, die andere negativ aufzuladen, weil sich hierbei undefinierte elektrische Bedingungen einstellten, und eine Messung der Zahl der rekombinierenden Ionen auf keine Weise möglich war. Es geht nämlich nicht an, die Stärke des zugeführten Hochspannungsstroms ausserhalb des Gefässes zu messen, weil sie infolge der dabei unvermeidlichen Glimmverluste dort viel zu gross erscheint und stark schwankt. Immerhin zeigten in dieser Weise angestellte Versuche auch bei ungefährer Abschätzung der Ionenzahl keine besondere Vermehrung der Chlorwasserstoffausbeute durch die Rekombination.

Man kann aber durch eine einfache Verlagerung der Spannung zu einer richtigen Abschätzung der Ionenzahl gelangen. Wenn man nämlich den einen Pol des Transformators und eine Spitze erdet, beobachtet man, dass ein wesentlich stärkerer Strom durch den Gasraum hindurch geht, als wenn man beide Spitzen gleichpolig auf Hochspannung legt und den Strom nur durch die Auffangelektrode zur Erde abführt. Daraus folgt, dass aus der geerdeten Spitze, wenn die andere auf Hochspannung liegt, infolge von Influenz eine Spitzenentladung mit Ionen des entgegengesetzten Vorzeichens austritt. Die an der geerdeten Spitze herrschende Stromstärke nun kann durch ein aussen liegendes Galvanometer richtig gemessen werden, weil Glimmverluste in dieser ganz auf Erdpotential liegenden Leitung nicht möglich sind. Dass die obere Auffangelektrode, auch wenn sie geerdet ist, sich so grundsätzlich anders verhält, hängt damit zusammen, dass sie eine zum Zylinder aufgerollte Platte ist. Der in der Erdleitung der geerdeten Spitze gemessene Strom gibt die Anzahl der Ionen an, die alle durch Rekombination im oberen Teil des Glasgefässes, also in der Reaktionszone verschwinden. Aus der Verdopplung des an der geerdeten Spitze gemessenen Stroms ergibt sich die Anzahl der rekombinierenden Ionen. Aus der Auffangelektrode konnte bei den meisten Versuchen noch ein schwacher Strom zur Erde abgeführt werden im Sinne eines Ueberschusses der von der Hochspannungsspitze kommenden Ionen. Diese kleine Korrektur war zu der verdoppelten Stromstärke der geerdeten Spitze noch zu addieren. Aus den bisher in dieser Weise angestellten Versuchen lässt sich endgültig der Einfluss der Rekombination auf den chemischen Umsatz nicht angeben, da die Stromstärken, die den Spitzen entnommen werden konnten, zu gering waren, um grössere Mengen Chlorwasserstoff über die als Blindsalzsäure bestimmten zu liefern. In einem Fall liess sich eindeutig kein Einfluss der Rekombination feststellen. Die anderen Zahlen sind zu unsicher, um daraus etwa eine Vermehrung der Chlorwasserstoffmenge um das Doppelte anzunehmen. Auch aus der Kombination von Messungen des chemischen Umsatzes mit nachträglichen Messungen der Stromstärke an der geerdeten Spitze lassen sich Vermehrungen der Ausbeute je Ion um den Faktor 2 - 3 berechnen; doch kann das wegen der schwankenden Gasempfindlichkeit und der Verschlechterung der Spitzen im Gebrauch keinesfalls als sicher gelten. Als zweifelsfrei festgestellt ist nur das Ergebnis zu betrachten, dass die sehr grosse Wärmetönung der Rekombination die chemische Wirksamkeit der beiden einzelnen Ionen nicht erheblich - möglicherweise garnicht - verändert.

Um aus der Ausbeute der chemischen Reaktion die Anzahl der elementaren Primärakte zu berechnen, musste die Kettenlänge in dem verwandten Chlorknallgasgemisch bestimmt werden. Das Gasgemisch, das aus dem Reaktionsgefäss heraustrat, wurde in ein Bestrahlungsgefäss mit planen Wänden geleitet. Als Lichtquelle diente eine Wolfram - Punktlicht - Lampe. Das Licht wurde durch ein Blaufilter von SCHOTT U.GEN. (B G 1) monochromatisiert. Die eingestrahlte und die absorbierte [1] Energie wurde mit einer Thermosäule gemessen. Aus der Absorptionsmessung ergab sich unter Benutzung der von v.HALBAN und SIEDENTOPF [2] angegebenen Extinktionskoeffizienten als wirksame mittlere Wellenlänge 4540 Å. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

---

1) Für die Absorptionsmessung sind wir Herrn Dr GOETZKY zu Dank verpflichtet.

2) Z. phys.Ch. 103 71 (1923)

Tabelle 5

Zeit Min.	Mittel der gebild. $cm^3n/100$ HCl - Blinds.	Stromst. der Thermosäule in cm Galv. Skala	eingestrahlte Energie erg/ Sekunde	abs. Energ. erg/ Stunde	Zahl der Quant. 10^{16}	Zahl der Mol. HCl 10^{19}	Quantenausbeute 10^3
60	12,2	0,7	26,9	49300	1,14	7,39	6,5
60		oder 0,8	oder30,7	56500	1,31		5,7

Bei der Bestimmung der elektrischen Empfindlichkeit des gleichen Gases ergab sich für M/N 2,9.10⁴, und daraus berechnet sich für das Verhältnis der Wirksamkeit eines Ions zu der eines Lichtquants M/N : M/Qu 4,4 bezw. 5,1. Da der Wert M/N vielleicht etwas zu gross ist (vergl. S. 5) und auch die Bestimmung der Kettenlänge nicht als sehr genau gelten kann, so sind diese Werte wohl etwas zu hoch. Zu dieser Vermutung führt der Vergleich mit dem von PORTER, BARDWELL u. LIND 1) gemessenen Wert von 3,67 und den von LIND u. LIVINGSTON 2) gemessenen Werten von 0,92 und 1,18 je Ionenpaar. LIND und seine Mitarbeiter haben die Ionen im Chlorknallgas durch α-Strahlen erzeugt. Wenn auch nach den Versuchsanordnungen dieser Autoren die niedrigen Werte genauer als der hohe Wert bestimmt zu sein scheinen, so lassen doch LIND und LIVINGSTON die Möglichkeit offen, dass der richtige Wert 2 sein könnte. Die von diesen Autoren für wahrscheinlich gehaltene Annahme, dass er 1 (je Ionenpaar) sei, ist mit unseren Ergebnissen nicht zu vereinbaren, wonach ein einzelnes Ion schon ohne Rekombination einen chemischen Effekt erzeugt. Da LIND und LIVINGSTON ihre niedrigen Werte auch nur aus wenigen Einzelversuchen erhalten haben, so kann es wohl als nicht ausgeschlossen gelten, dass der wirkliche Wert noch etwas höher ist, wenn auch kaum 4 bis 5 mal so gross wie unser Wert.

1) J.Am.Soc. 48 2603 (1926)
2) J.Am.Soc. 52 593 (1930) In dieser Arbeit korrigieren die Autoren die angegebenen Werte noch im Hinblick auf die von ALLMAND und BASLEY (Nature 123 164 (1929) behauptete Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge in dem Gebiet, in dem sie gearbeitet haben. Da aber nach BODENSTEIN u. SCHENK und BODENSTEIN u. BAERNREUTHER eine solche Wellenlängenabhängigkeit nicht besteht, müssen die unkorrigierten Werte zum Vergleich herangezogen werden.

Erörterung der Versuchsergebnisse.

Durch die Versuche ist erwiesen, dass Ionen ursächlich chemische Reaktionen hervorrufen. Im Falle des Chlorknallgases bewirken positive und negative Chlorionen in genau gleicher Weise Umsatz mit Wasserstoff, wobei der Umsatz pro Ion von derselben Grössenordnung ist wie der Umsatz pro Lichtquant. Die Rekombination der Ionen, die mit einer Energieabgabe von grössenordnungsmässig 250 000 cal verbunden ist, hat auf die chemische Reaktion gar keinen oder nur einen geringen Einfluss. Die Versuchsanordnung schloss die Möglichkeit aus, dass die Anregung der chemischen Reaktion etwa parallel mit der Ionisierung in einem besonderen Akt erfolgt sein könnte.

Nach den reaktionskinetischen Untersuchungen über die Chlorknallgasreaktion erfolgt die Anregung der Reaktion stets durch Chloratome, die aus Molekülen unter einem Aufwand von 57 Kcal entstehen können. Aber auch wenn diese Feststellung nicht vorläge, schlössen unsere Ergebnisse über die gleiche Wirksamkeit der positiven und negativen Chlorionen es doch von vornherein aus, etwa die Ionen selbst als das erste Glied einer Reaktionskette zu betrachten. Der Energieinhalt der entgegengesetzt geladenen Ionen ist so ausserordentlich verschieden, dass sie nicht beide in chemischer Hinsicht das gleiche Verhalten zeigen könnten. Es ist hierbei zu erwägen, ob die in die in die Reaktionszone eintretenden Ionen Molekül- oder Atomionen sind. An der positiven Spitze ist die Bildung von Molekülionen aus energetischen Gründen höchst wahrscheinlich. Es ist aber denkbar, dass die aus der negativen Spitze abgeführten Ionen Atomionen sind. Ein negatives Atomion wäre ein "Edelgas" (Elektronenaffinität 86000 cal [1]) und demnach zur Reaktion mit Wasserstoffmolekülen von vornherein nicht befähigt. Das Chloratom, das in der Glimmzone nebenher entstanden sein müsste, wird aber nicht in den Reaktionsraum heraufgeführt, wie der S.5 beschriebene Versuch bewies. Um von den Chlorionen, die in die Reaktionszone eintreten, zu Chloratomen zu gelangen, könnte man die Annahme einführen, dass solche negativen Atomionen allerdings vorhanden seien, aber bei der Neutralisation an der Auffangelektrode in Atome übergingen. Positive Molekülionen könnten beim Neutralisationsakt in zwei Atome zerfallen. Aber zu den Schwierigkeiten, die in diesen Annahmen liegen, kommt noch die weitere entscheidend hinzu, dass Chloratome, die an einer festen Silberwand sind, im allgemeinen die Chlorknallgaskette bei Zimmertemperatur nicht anregen [2].

Das einzige, was den positiven und negativen Ionen in völlig gleicher Weise gemeinsam ist, sind die COULOMB'schen Kräfte; und insofern die Ionen infolge dieser Kräfte in elektrischen Feldern Beschleunigungen erfahren, könnten sie im Stoss mit Gasmolekülen diesen Anregungsenergie übertragen. Diese Vorstellung über die chemische Wirksamkeit haben WOURTZEL [3], ELLIOT, JOSHI u. LUNT [4], KRUEGER u. UTESCH [5] entwickelt. Aber bei unseren Versuchen ist innerhalb der

1) J.E.MAYER und L.HELMHOLZ Z.Phys. 75 29 (1932)
2) W.H.RODEBUSH und W.C.KLINGELHOEFER J.Am.Soc. 130 55 (1933)
3) J.phys.radium (6) 1 77 (1920) 4) Trans.Faraday Soc. 23 57 (1927)
5) Ann.Phys. 78 114 (1925)

Reaktionszone das Potentialgefälle zweifellos zu gering, um einem Ion innerhalb der mittleren freien Weglänge die zur Stossaktivierung eines Moleküls erforderliche Energie (57000 cal) zu erteilen. Allerdings muss unmittelbar vor der geerdeten Auffangelektrode ein steiler Potentialabfall eintreten, und es erscheint nicht von vornherein ausgeschlossen, dass die Ionen hier kurz vor der Entladung noch die zur einmaligen Stossaktivierung erforderliche Beschleunigung erfahren. Ein Einwand gegen diese Annahme ist die Uebereinstimmung von M/N bei Versuchen mit gleicher Ionenzahl aber sehr verschiedener Spitzenspannung (Gefäss trocken und mit Schwefelsäure geschmiert); nun könnte zwar der Potentialabfall unmittelbar vor der Elektrode immer ungefähr den gleichen Wert haben, auch wenn die Spannungsdifferenz bis zur Spitze recht verschieden ist. Nicht zu entkräften ist aber ein Einwand, der sich aus den Beobachtungen LIND's und seiner Mitarbeiter über den Umsatz im Chlorknallgas bei der Anregung mit α-Strahlen ergibt. Die dort beobachteten Ionen sind sekundär gebildete Ionen, die durch Stoss mit dem α-Partikel entstanden sind. Die beobachteten Werte für M/N stimmen grössenordnungsmässig mit den von uns gefundenen überein. Es erscheint unmöglich, bei unseren Versuchen in der Nähe der Auffangelektrode ein so steiles Potentialgefälle anzunehmen, dass ein dort hineingelangendes Ion auch nur für eine ganz kurze Strecke wie ein α-Teilchen wirken könnte, und es wäre andererseits unverständlich, wenn die von einem α-Teilchen sekundär erzeugten Ionen immer gerade soviel kinetische Energie noch mitbekommen sollten, dass am Ende das Verhältnis aller entstandenen Ionen zum chemischen Umsatz ebenso herauskommt wie bei unseren Versuchen. In Uebereinstimmung stehen unsere Versuche mit der Beschreibung, die LIND [1] in seiner "Cluster"theorie für die chemische Wirksamkeit der Ionen gegeben hat, und zwar mit derjenigen Fassung, die in dem blossen Vorhandensein der Ionen und nicht erst in ihrer Rekombination die Ursache ihrer chemischen Wirksamkeit sieht. Im Sinne dieser Auffassung hat M.W.MUND [2] die Anlagerung von Dipolmolekülen an Ionen berechnet. Wenn aus seinen Rechnungen auch noch nicht quantitativ abzuleiten ist, wie im Falle der Chlorknallgasreaktion die Anregung erfolgt, so steht doch die von ihm vertretene Auffassung qualitativ mit unseren Versuchen in völliger Uebereinstimmung.

Vorstehende Arbeit führte ich in den Jahren 1932 und 1933 im physikalisch - chemischen Institut der Universität Berlin aus. Herrn Professor Bodenstein bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, seine wertvollen Ratschläge und das mir stets entgegengebrachte Interesse zu tiefem Dank verpflichtet. Auch Herrn Professor Günther möchte ich an dieser Stelle für die unermüdliche Förderung, die er mir zuteil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

---

1) The Chemical Effects Of Alpha Particles And Electrons 1921 S.116,1
2) M.W.MUND l.c.

Lebenslauf

Ich, Günther Cohn, mosaischen Bekenntnisses, Sohn des Rechtsanwalts Arthur Cohn, bin am 6. März 1911 in Berlin-Wilmersdorf geboren. Von Ostern 1917 bis Ostern 1929 besuchte ich das Hohenzollern - Real - Reformgymnasium zu Schöneberg mit Ausnahme eines Schuljahres in Görlitz. Von Ostern 1929 ab studierte ich Chemie, die ersten beiden Semester in Freiburg i.B., die übrigen in Berlin. Den ersten Teil des Verbandsexamens legte ich im Februar 1931, den zweiten Teil im Februar 1932 ab. Seitdem arbeitete ich an meiner Dissertation im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.

Herstellung: VDI-Verlag G.m.b.H., Berlin NW 7